

51

Int. Cl. 2:

B 01 L 31/28

19 BUNDESREPUB DEUTSCHLAND



Offenlegungsschrift

11

# Offenlegungsschrift 28 35 943

21

Aktenzeichen:

P 28 35 943.5

22

Anmeldetag:

17. 8. 78

43

Offenlegungstag:

20. 3. 80

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Polymere Hydrierkatalysatoren, Verfahren zur Herstellung dieser Katalysatoren und ihre Verwendung für homogene Hydrierungen

71

Anmelder:

Heyl & Co Chemisch-Pharmazeutische Fabrik, 1000 Berlin

72

Erfinder:

Bayer, Ernst, Prof. Dr.; Schumann, Wilhelm, Dipl.-Chem.; 7400 Tübingen

DE 28 35 943 A 1

DE 28 35 943 A 1

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Polymere, lösliche Hydrierkatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß Metalle der 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente als Metall oder Metallsalz an lösliche synthetische oder halbsynthetische Polymere kovalent und/oder nebenvalent gebunden sind.
2. Katalysatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als polymere Komponente Polyvinylalkohol, Polyacrylnitril, Polyacrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Carboxymethylcellulose oder funktionalisierte Polystyrole, Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Polyurethane, Polyvinylamine und/oder Polyethylenimine enthalten.
3. Katalysatoren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als funktionelle, metallbindende Gruppierung Phosphorylide, Carboxyl-, Amino-, Imino-, Hydroxyl- und/oder Phoshingruppen enthalten.
4. Verfahren zur Darstellung von polymeren Hydrierkatalysatoren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Polymere mit Cyano-, Hydroxyl-, Amino-, Säureamid-, Phosphin-, Carboxyl- und/oder Phosphorylidgruppen mit Metallen, Metallkomplexen oder Metallsalzen der 8. Nebengruppe des Periodensystems in wäßriger Lösung oder in organischen Lösungsmitteln umgesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösungen der polymeren Metallverbindungen entweder direkt oder nach Abtrennung niedermolekularer Ausgangs- und Reaktionsprodukte als Hydrierkatalysatoren verwendet werden.

6. Verfahren nach Ansprüchen 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß Metallkomplexe, Metallsalze oder Metalle des Eisens, Kobalts, Nickels, Rutheniums, Rhodiums, Palladiums, Osmiums, Iridiums oder Platins verwendet werden.
7. Verwendung der Katalysatoren der Ansprüche 1 bis 3 zur katalytischen Hydrierung von organischen Verbindungen in Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß die polymeren Metallkatalysatoren, gelöst in organischen Lösungsmitteln oder Wasser, bei tiefer oder erhöhter Temperatur, bei Normaldruck oder erhöhtem Druck verwendet werden.
8. Verwendung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Hydrierung dem polymeren Metallkatalysator noch niedermolekulare Liganden, wie Phosphine, Kohlenmonoxid, Halogenide, Cyanide, Nitrile, Alkene und/oder Alkine zugesetzt werden.
9. Verwendung gemäß Anspruch 7 oder 8 zur katalytischen Hydrierung von Nitro- und Nitrosoverbindungen zu Aminen.
10. Verwendung gemäß Anspruch 7 oder 8 zur katalytischen Hydrierung von substituierten oder unsubstituierten Alkinen und Alkenen zu Alkanen.
11. Verwendung gemäß Anspruch 7 oder 8 zur Darstellung von substituierten oder unsubstituierten Cycloaliphaten aus Cycloolefinen oder Aromaten.
12. Verwendung gemäß Anspruch 7 oder 8 zur hydrogenolytischen Spaltung von Ether- und Esterbindungen.
13. Verwendung gemäß Anspruch 7 oder 8 zur selektiven Hydrierung von Alkinen zu cis- oder trans-Alkenen.

14. Verwendung gemäß Anspruch 7 oder 8 zur selektiven Hydrierung einer oder mehrerer Doppelbindungen in Polyolefinen oder mehrfach ungesättigten Säuren, Alkoholen, Ketonen, Fetten.
15. Verwendung gemäß Ansprüchen 7 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren auch in Suspension verwendet werden.
16. Verwendung gemäß Ansprüchen 7 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennung von polymerem Katalysator und niedermolekularen Reaktionsprodukten durch Membranfiltration erfolgt.

J. REITSTÖTTER  
PROF. DR. DR. DIPL. ING.

W. KINZEBACH  
DR. PHIL. DIPL. CHEM.

W. BÜNTE (1958-1970)  
DR. ING.

K. P. HÖLLER  
DR. RER. NAT. DIPL. CHEM.

TELEFON: (089) 57 03 83  
TELEX: 5216208 ISAR D  
BAUERSTRASSE 22, 8000 MÜNCHEN 40

München, 17. Aug. 1978  
M/19 155

H E Y L & CO.  
Chem. Pharm. Fabrik  
Goerzallee 253  
1000 Berlin 37

---

Polymere Hydrierkatalysatoren, Verfahren  
zur Herstellung dieser Katalysatoren und  
ihre Verwendung für homogene Hydrierungen

---

POSTANSCHRIFT: POSTFACH 780, D-8000 MÜNCHEN 43

030012/0016

Die Erfindung betrifft neue homogene lösliche, polymere Hydrierkatalysatoren, Verfahren zur Herstellung sowie die Verwendung dieser Katalysatoren zur Hydrierung unter homogener Reaktionsführung.

Hydrierungen mit niedermolekularen Metallkatalysatoren in homogener Lösung haben im Laboratorium und in der Technik kaum Anwendung gefunden, da große Probleme bei der Abtrennung von Reaktionsprodukt und Katalysator auftreten. Man hat daher versucht, niedermolekulare homogene Katalysatoren an Polymere mit Phosphingruppen zu binden. Bei der Anwendung unlöslicher Polymerer tritt hierbei Heterogenisierung auf. Diese Polymerkomplexe mit Triphenylphosphingruppen weisen teilweise schlechtere Selektivitäten und Stabilitäten wie die niedermolekularen Komplexe auf.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Schaffung neuer polymerer Hydrierkatalysatoren, die in üblichen Hydrierlösungsmitteln löslich sind, die schneller und selektiver hydrieren als die bekannten Katalysatoren, leicht vom Produkt abtrennbar sind und lange voll gebrauchsfähig bleiben.

Überraschenderweise wurden nun neue lösliche, polymere Hydrierkatalysatoren gefunden, die auf einfache Weise durch kovalente und nebenvalente Bindung von Metallen der 8. Nebengruppe des Periodensystems oder von deren Salzen an synthetische bzw. halbsynthetische lösliche Polymere erhalten werden. Je nach der Grundstruktur des Polymers erhält man in den für die Hydrierung gebräuchlichen Lösungsmitteln lösliche Hydrierkatalysatoren.

Die erfindungsgemäßen polymeren Hydrierkatalysatoren können von niedermolekularen Ausgangs- und Reaktionsprodukten nach üblichen Verfahren der Fällung, Destillation und Extraktion, aber auch aufgrund der Molekulargewichtsunterschiede durch Diafiltration und Gelchromatographie abgetrennt werden. Hierdurch werden die Trennprobleme unter Bewahrung der Vorteile homogener Reaktionsführung vereinfacht.

Bevorzugte Hydrierkatalysatoren sind erfindungsgemäß solche auf der Basis von Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylnitril, Polyacrylsäure, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, funktionalisierten Polystyrolen, Carboxymethylcellulose, Polyurethanen, Polyvinylaminen, Polyethylenimininen, sowie synthetischen und halbsynthetischen Polyamiden, Polypeptiden und polymeren Polyhydroxyverbindungen und auf der Basis von Gemischen dieser Polymeren.

Die Molekulargewichte der Polymeren können in weiten Grenzen schwanken, z.B. zwischen etwa 1000 und 1 Million; vorteilhaft liegen sie zwischen etwa 5000 und 100 000.

Erfindungsgemäß können die genannten Polymere direkt mit Metallsalzen oder Metallkomplexen von Metallen bzw. Metallionen der Elemente der 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente umgesetzt werden. Vorteilhafte Metallsalze oder Metallkomplexe sind z.B. solche von Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir und Pt.

Die Beladung der funktionalisierten Polymere mit Metallen bzw. Metallionen schwankt im weiten Bereich. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen 0,1 bis 10 % Metall an das Polymer zu binden. Höhere Beladungen bringen in der Regel keine schnelleren Hydrierungen. Die Herstellung erfolgt im allgemeinen auf sehr einfache Weise, nämlich z.B. durch Umsetzung mindestens einer der

oben erwähnten polymeren Komponenten mit einem Metallsalz, Metallkomplex oder Metall der 8. Nebengruppe des Periodensystems in wäßriger Lösung oder in organischen Lösungsmitteln.

Die so dargestellten Metall bzw. Metallionen enthaltenden Polymere werden von niedermolekularen Komponenten erfindungsgemäß durch Diafiltration abgetrennt und gereinigt und können ohne weitere Isolierung in Lösung für Hydrierungen benutzt werden. Eine Isolierung in Substanz kann durch Ausfällen, Umfällen, Verdampfen des Lösungsmittels oder Lyophilisieren erzielt werden. Sämtliche Metalle bzw. Metallionen der 8. Nebengruppe des Periodensystems sind erfindungsgemäß mit Polymeren der oben erwähnten Art umgesetzt worden und als Hydrierkatalysatoren verwendet worden.

Neben dem direkten Einsatz von Polymeren können auch durch Funktionalisierung veränderte Polymere erfindungsgemäß als Ausgangspolymere für polymere Hydrierkatalysatoren dienen, indem andere metallbindende Gruppierungen in das Basispolymer eingeführt werden. Neben den bereits erwähnten Phosphingruppen kommen als metallbindende Funktionen am Polymer Sulfonsäure-, Carbonyl-, Carboxyl-, Amino-, Imino-, Hydroxyl-, Cyano- und/oder Säureamidgruppen in Frage. Die Metallbindung kann erfindungsgemäß auch durch Olefine oder Aromaten als  $\pi$ -Komplex oder durch Kohlenstoff-Metallbindungen geschehen. Erfindungsgemäß können am Metall oder Metallion neben der polymeren Komponente noch weitere niedermolekulare Liganden koordinativ oder salzartig gebunden sein, z. B. Phosphine, wie Triphenylphosphin; Kohlenmonoxid; Halogenide, insbesondere Chlorid; Cyanide; Nitrile; Alkene; Alkine, vorteilhaft Acetylen; und/oder Cyclopentadienid-Anionen.

Die erfindungsgemäßen polymeren Katalysatoren lassen sich gemäß der Erfindung in breitem Umfang für die katalytische



Hydrierung organischer Verbindungen in Wasser oder organischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur oder erhöhten Temperaturen, unter Druck oder bei Normaldruck einsetzen. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können auch in Suspension, z.B. als Emulsion von Fetten bzw. Fettsäuren in Wasser, verwendet werden. So lassen sich Nitro-, Nitroso-, Cyano-Gruppen zu Aminen hydrieren. Erfindungsgemäß hydrieren die Katalysatoren auch Olefine, Acetylene, Aromaten, C=O-, C=N- und N=N-Bindungen. Je nach dem Metall bzw. dem Polymer werden erfindungsgemäß für spezifische Hydrierungen geeignete Katalysatoren erhalten. So können je nach der Struktur der polymeren Metallkomplexe gemäß der Erfindung spezifisch  $C\equiv C$ -Dreifachbindungen zu cis- oder trans-Olefinen hydriert werden und in organischen Verbindungen mit mehreren C=C-Doppelbindungen spezifisch einzelne Doppelbindungen mit größerer Geschwindigkeit als andere Doppelbindungen hydriert werden. Die polymeren Hydrierkatalysatoren können erfindungsgemäß wieder verwendet werden und sowohl in diskontinuierlicher als auch in kontinuierlicher Verfahrensweise eingesetzt werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen:

#### Beispiel 1:

Darstellung eines Palladiumpolymers in wäßriger Lösung:

25 ml 1 %-ige wäßrige Lösung von Polyvinylalkohol (Molekulargewicht 72.000) werden bei Raumtemperatur mit 1 ml wäßriger  $PdCl_2$ -Suspension (entsprechend 10 mg Pd) versetzt und tropfenweise 0,5 ml 4 %-ige, wäßrige  $Na_2CO_3$ -Lösung zugefügt. Danach wird mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt, reduziert mit  $H_2$  und 12 Stunden durch eine Membran der Ausschlußgrenze 3.000 bei konstantem Volumen diafiltriert. Die Lösung mit einem Pd-Gehalt von ca. 0,2 mg Pd/ml kann direkt für Hydrierungen eingesetzt werden. Zur Isolierung wird das Retendat lyophilisiert. Aus...

beute 0,23 g polymere Palladiumverbindung mit 3,9 % Pd. 2835943

Nach obiger Vorschrift werden auch polymere Palladiumverbindungen mit Polyvinylpyrrolidinon (Luviskol K 70, BASF) und Carboxymethylcellulose (Relatin, Henckel A.G.) dargestellt. Es werden analog jeweils 25 ml 1 %ige Polymerlösungen eingesetzt.

#### Beispiel 2:

Darstellung des Palladiumpolymers in organischen Lösungsmitteln:

Zu 25 ml 1 %iger Lösung von Polyvinylalkohol (M.G. 72.000) in Methanol (oder Propanol) gibt man bei Raumtemperatur 1 ml wäßrige Suspension von  $\text{PdCl}_2$  (Pd-GEhalt: 10 mg). Danach fügt man tropfenweise 1 ml 2 %ige Triethylaminlösung, füllt mit Methanol (oder Propanol) auf 50 ml auf, reduziert mit  $\text{H}_2$  und diafiltriert Stunden durch eine Polyamidmembran (Ausschlußgrenze 10.000). Das mit Methanol (oder Propanol) auf 50 ml aufgefüllte Retendat enthält ca. 0.2 mg Pd/ml und kann direkt für Hydrierungen eingesetzt werden. Zur Isolierung des Katalysators in Substanz wird das durch Diafiltration von niedermolekularen Verunreinigungen befreite Retendat durch Abziehen des Lösungsmittels zur Trockne verdampft. Ausbeute 0.24 g (Pd-Gehalt 3.8 %).

#### Beispiel 3:

Darstellung eines Palladium-Polyvinylpyrrolidinons:

25 ml 1 %ige methanolische Lösung von Polyvinylpyrrolidinon werden mit 38 mg  $\text{PdCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$  bei Raumtemperatur unter Rühren versetzt. Danach fügt man tropfenweise 1 ml 2 %ige methanolische Triethylaminlösung zu, füllt mit Methanol auf 50 ml auf, reduziert mit  $\text{H}_2$  und diafiltriert 24 Stunden bei konstantem Volumen. Das Retendat kann direkt als Katalysatorlösung für Hydrierungen eingesetzt werden. Zur Isolierung in Substanz wird das Retendat zur Trockne gedampft. Ausbeute 0.22 g (Pd-Gehalt 3.95 %).

Beispiel 4:

Darstellung eines Platin-Polyvinylpyrrolidons:

Nach der Vorschrift in Beispiel 3 werden 25 ml 1 %ige wäßrige Lösung von Polyvinylpyrrolidinon mit 1 ml wäßriger Lösung von  $K_2 [PtCl_4]$  (Platingehalt: 10 mg) umgesetzt. Ausbeute 0.23 g mit Pt-GEhalt von 3.7 %.

Beispiel 5:

Darstellung eines Rhodium-polyvinylpyrrolidinon:

25 ml wäßrige 1 %ige Lösung von Polyvinylpyrrolidinon werden mit 15 mg  $Rh(OH)_3$  umgesetzt und mit Methanol auf 50 ml aufgefüllt und mit  $H_2$  reduziert. Danach wird 18 Stunden durch eine Polyamidenmembran (Ausschlußgrenze 10.000) diafiltriert bei konstantem Volumen. Das Rhodiumpolymer kann direkt in Lösung für Hydrierungen verwendet werden. Zur Isolierung wird das Retendat im Vakuum zur Trockne gedampft. Ausbeute 2.2 g (Rh-Gehalt: 2.1 %).

Beispiel 6:

Darstellung eines Ruthenium-Polyvinylpyrrolidinon:

Entsprechend Beispiel 5 werden 15 mg  $Ru(OH)_3$  mit 25 ml 1 %iger Polyvinylpyrrolidinlösung umgesetzt. Ausbeute 2.05 g Ruthenium-polyvinylpyrrolidinon mit 3.5 % Ru.

Beispiel 7:

Darstellung eines Iridium-Polyvinylpyrrolidinon:

25 ml wäßrige Lösung von Polyvinylpyrrolidinon werden entsprechend Beispiel 1 mit 1 ml wäßriger Lösung von  $Na_3 [IrCl_6]$  (10 mg Iridium) umgesetzt. Ausbeute 2.1 g mit Iridiumgehalt 3.5 %.

Beispiel 8:

Darstellung eines Osmium-Polyvinylpyrrolidinon:

25 ml 1 %ige methanolische Lösung von Polyvinylpyrrolidon werden mit 13 mg Osmiumtetraoxid bei Raumtemperatur versetzt und 30 Minuten Acetylen in die Lösung geleitet. Danach wird auf 50 ml mit Methanol aufgefüllt und bei konstantem Volumen wie üblich diafiltriert. Das Retendat kann direkt für Hydrierungen verwendet werden. Zur Isolierung wird im Vakuum zur Trockne gedampft. Ausbeute 2.1 g mit Os-Gehalt von 4.0 g.

Beispiel 9:

Darstellung eines an Polystyrol gebundenen Phosphorylid-Palladium- $\sigma$ -Komplexes:

a) Darstellung des Polystyrolphosphoniumsalzes:

5 g chlormethyliertes lineares unvernetztes Polystyrol (MG 34.000) werden in 50 ml Dimethylformamid (DMF) gelöst, 280 mg Triphenylphosphin zugesetzt und die Lösung 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Reaktionslösung wird in 500 ml eiskaltem Petroläther (30-50°) eingetragen wobei das Polymer ausfällt. Das filtrierte und getrocknete Polymer wird in 50 ml Benzol gelöst und erneut mit eiskaltem Petrolether gefällt. Danach wird das polymere Phosphoniumsalz über  $P_4O_{10}$  im Vakuum getrocknet. P-Gehalt: 1.62 %.

b) Darstellung des Phosphorylid-Pd- $\sigma$ -Komplexes:

2 g von diesem polymeren Phosphoniumsalz werden in einem Doppelschlenkrohr unter  $N_2$  in 60 ml trockenem Benzol suspendiert und mit 0.17 ml n-Butyllithium versetzt. Die Suspension wird dabei klar und färbt sich gelb. Nach einer Stunde Rühren wird von dem wenigen Lithiumchlorid abfiltriert und die gelbe Lösung mit 153 mg  $PdCl_2 \cdot 2$  Benzonitril versetzt. Die Lösung wird 3 Tage

bei 60° gerührt, wobei sie dunkelbraun wird. Nach dem Abkühlen wird filtriert und das Filtrat in 500 ml eiskalten Petrolether eingetragen, wobei das Polymer als graues Pulver ausfällt. Das Lösen in Benzol und Ausfällen in Petrolether wird noch 2 x wiederholt. Danach wird über  $P_4O_{10}$  im Vakuum getrocknet. Zur weiteren Reinigung wird das Polymer in Benzol gelöst und in einer Membranfiltrationszelle durch eine Polyamidmembran mit einer Ausschlußgrenze von 10.000 diafiltriert. Es wird solange ultrafiltriert, bis das Filtrat klar ist. Danach wird das Polymer wiederum mit kaltem Petrolether ausgefällt und wie vorher beschrieben getrocknet. Ausbeute 1.9 g (Pd-Gehalt: 5.4 %).

#### Beispiel 10:

Darstellung einer Polyacrylnitril-Palladiumverbindung in situ und Verwendung zur selektiven Hydrierung von Alkinen zu Alkenen:

25 ml einer 1 %igen Lösung von linearem Polyacrylnitril (Molgewicht:  $10^6$  dalton) in N-Methylpyrrolidon (NMP) werden mit 17 mg festem  $PdCl_2$  bei Raumtemperatur versetzt, 1 ml 2 %ige Lösung von Triethylamin in NMP zugegeben und mit NMP auf 50 ml aufgefüllt.

Von dieser Lösung werden 10 ml in ein Hydriergefäß gegeben, dreimal mit  $H_2$  gespült und unter  $H_2$  12 Stunden gerührt. Danach gibt man 1 mmol Pentin-(2) zu und hydriert bei Raumtemperatur und 1 bar. Nach 20-60 Minuten werden durch gaschromatographische Analyse 96 % cis-Penten-(2) neben 2 % trans-Penten-(2) und 2 % n-Pentan bestimmt.

#### Beispiel 11:

Darstellung eines Polyacrylnitril-Palladium-triphenylphosphins in situ und Verwendung zur selektiven Hydrierung von Alkinen zu Alkenen:

Entsprechend Beispiel 10 werden 50 ml Lösung des Polyacrylnitril-Palladium-Komplexes dargestellt. Zur Lösung fügt man 10.5 mg Triphenylphosphin.

10 ml der Lösung werden nach der Vorschrift in Beispiel 10 vorhydriert. Dann wird 1 mMol Pentin(-1) zugegeben und hydriert. Nach 20-60 Minuten werden gaschromatographisch 97 % Ausbeute Penten-1 und 3 % n-Pentan bestimmt. Nach Abtrennung des Reaktionsgemisches durch Destillation oder Ultrafiltration kann der Katalysator wieder verwendet werden.

#### Beispiel 12:

Hydrierung von Nitroverbindungen mit polymeren Katalysatoren:

Für die Hydrierungen werden nach unten angegebener Vorschrift je 5 ml der nach den Beispielen 1,2,3 oder 4 dargestellten Katalysatorlösungen verwendet.

5 ml in situ dargestellte Katalysatorlösung werden mit 30 ml dest.  $H_2O$  verdünnt, drei Mal mit  $H_2$  gespült und 30 Minuten unter  $H_2$  unter Rühren vorhydriert. Man gibt 1 mMol p-Nitrophenol zu und hydriert bei Raumtemperatur und 1 bar. Danach filtriert man bei konstantem Volumen und 2 bar durch eine Polysulfonmembran der Ausschlußgrenze 10.000. Im Filtrat wird p-Aminophenol in 95 % Ausbeute erhalten. Die Hydrierzeit schwankt je nach polymerem Katalysator zwischen 20-120 Minuten.

Das Retendat enthält den Katalysator, der für Hydrierungen wiederverwendet werden kann.

#### Beispiel 13:

Hydrierung von Aromaten zu Cycloaliphaten mit polymeren Rhodium-, Ruthenium- und Iridiumverbindungen:

5 ml der nach Beispiel 5,6 oder 7 dargestellten polymeren Katalysatorlösung werden im Hydrierkolben mit 30 ml dest.  $H_2O$  verdünnt, drei Mal mit Wasserstoff gespült und 24 Stunden bei

60°C unter Rühren vorhydriert. Man gibt 1 mMol p-Nitrophenol zu und hydriert bei Raumtemperatur und 1 bar. Die Hydrierung dauert je nach Polymer 20 Minuten bis 4 Stunden. Ausbeute an 4-Aminocyclohexanol: 85-90 %.

#### Beispiel 14:

Hydrierung von Maleinsäure zu Bernsteinsäure:

5 ml der nach Beispiel 2 dargestellten polymeren Katalysator-Lösung werden mit 12.5 ml Methanol und 7.5 ml dest. Wasser versetzt und in einem Hydriergefäß dreimal mit H<sub>2</sub> gespült. Dann wird 30 Minuten unter H<sub>2</sub> voraktiviert, 1 mMol Maleinsäure zugesetzt und 2 Stunden bei 20°C und 1 bar hydriert. Das Reaktionsgemisch wird durch eine Membran der Ausschlußgrenze 10.000 filtriert. Im Filtrat ist reine Bernsteinsäure in 97 % Ausbeute enthalten.

#### Beispiel 15:

Hydrierung von ungesättigten zu gesättigten Fettsäuren:

10 ml der nach Beispiel 2 dargestellten Katalysatorlösung werden mit 30 ml Methanol verdünnt, im Hydriergefäß dreimal mit H<sub>2</sub> gespült und 30 Minuten unter H<sub>2</sub> voraktiviert. Danach gibt man 1 mMol Linolsäure zu und hydriert 20 Minuten. Nach der Diefiltration erhält man im Filtrat reine Stearinsäure in 94 % Ausbeute.

Unter gleichen Bedingungen werden auch andere ungesättigte Fettsäuren hydriert, z.B. Ölsäure zu Stearinsäure.

#### Beispiel 16:

Hydrierung von Alkenen und Alkinen zu Alkanen:

Die Hydrierung wird analog Beispiel 14 mit 1 mMol Cyclohexen, Pentin oder Hexin-2 durchgeführt. Die Hydrierung ist in 20 Minuten beendet. Es entstehen Cyclohexan, n-Pentan oder n-Hexan in quantitativer Ausbeute.

030012/0016

Beispiel 17:

## Hydrogenolytische Spaltung von Benzylestern:

10 ml der nach Beispiel 2 dargestellten Katalysatorlösung werden mit 20 ml Methanol und 20 ml Wasser verdünnt, im Hydriergefäß dreimal mit  $H_2$  gespült und 30 Minuten unter Rühren mit  $H_2$  voraktiviert. Danach gibt man 1 g des an Polyethylenglykol (PEG) über eine Benzylestergruppe gebundenen Polymerpeptids  $PEG-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{Val}-\text{Ala}-\text{Leu}-\text{Phe}-\text{BOC}$  zu und hydriert 25 Minuten. Danach wird über eine Membran der Ausschlußgrenze 10.000 diafiltriert. Das Peptid wird durch Gefriertrocknen in 98 % Ausbeute aus dem Filtrat erhalten.

Beispiel 18:

## Selektive Hydrierung von Diolefinen zu Monoolefinen:

100 mg des nach Beispiel 9 dargestellten polymeren Katalysators werden in 30 ml Dioxan gelöst, in einem Hydriergefäß dreimal mit  $H_2$  gespült und über Nacht unter Rühren mit  $H_2$  voraktiviert. Danach gibt man 5 ml Cyclohexadien-1.3 zu und unterbricht die Hydrierung nach 30 Minuten. Zunächst werden ca. 4 ml  $H_2$ /Min. aufgenommen und beim Abbruch der Reaktion nur noch 0.4 ml  $H_2$ /Min. Das Reaktionsgemisch wird durch eine Membran der Ausschlußgrenze 10.000 filtriert. Im Filtrat können 90 % Cyclohexen und 5 % Cyclohexan gaschromatographisch bestimmt werden.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**This Page Blank (uspto)**